

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 15 MAR 2004
WIPO
PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 43 203.5

Anmeldetag: 18. September 2003

Anmelder/Inhaber: Wacker-Chemie GmbH, 81737 München/DE

Bezeichnung: Hydrophile Siloxancopolymere und Verfahren
zu deren Herstellung

IPC: C 08 G 77/42

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 13. Januar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

wallner

Hydrophile Siloxancopolymere und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft hydrophile Siloxancopolymere und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

5 US-A 5,001,210 beschreibt eine Methode zur Herstellung von Polyurethanen, bei der aminofunktionelle Siloxantelechele nach Umsatz mit cyclischen Carbonaten mit Di- oder Poly-isocyanaten in die Zielprodukte überführt werden. Polyether werden in Form
10 von Diaminoopolyethern verwendet, die im Vergleich zu Polyetherdiolen und -monoolen teuer sind.

In EP-A 1 178 069 ist die Herstellung von Polyetherurethanzwischenstufen beschrieben, indem Alkenylpolyether mit
15 Diisocyanaten umgesetzt werden und an diese Silane, die hydrolyseempfindliche Gruppen tragen, addiert werden. Siloxankettenpolymere sind so nicht erhältlich.

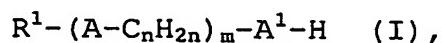
Verzweigte Polyethersiloxane sind aus Chemical Abstracts 136:
20 38808 bekannt. Hydrogensiloxane werden mit Divinylsiloxanen und Allylpolyether gleichzeitig umgesetzt. Überschüssige Polyethermengen verbleiben ungebunden im Produktgemisch. Die Produkte werden als Textilweichmacher verwendet und sind frei von Urethan- und Harnstoffgruppen.

In US 2003/0032726 bzw. der korrespondierenden WO 02/088209 (A. Andrew Shores) ist ein Reaktionsprodukt beschrieben aus (A) Polyisocyanat, (B) Silicon, das ein Dimethylpolysiloxansegment und eine oder mehrere Isocyanat-reaktive Gruppen enthält, (C) Reaktant mit einer oder mehreren Isocyanat-reaktiven Gruppen und einer oder mehreren ionisierbaren Gruppen und (D) gegebenenfalls einer organischen Substanz, die eine oder mehrere Isocyanat-reaktive Gruppen aber keine ionisierbare Gruppen enthält und (E) Verbindung, die das Gegenion für
30 genannte ionisierbare Gruppen liefert, wobei entweder das Silicon (B) oder der Reaktant (C) oder beide eine einzige Isocyanat-reaktive Gruppe enthält.

In US 2003/0032751 (A. Andrew Shores) ist ein Reaktionsprodukt beschrieben aus (A) Polyisocyanat, (B) Silicon, das ein Dimethylpolysiloxansegment und eine oder mehrere Isocyanat-reaktive Gruppen enthält, (C) Reaktant mit einer oder mehreren 5 Isocyanat-reaktiven Gruppen und einer oder mehreren ionisierbaren Gruppen und (D) gegebenenfalls einer organischen Substanz, die eine oder mehrere Isocyanat-reaktive Gruppen aber keine ionisierbare Gruppen enthält und (E) Verbindung, die das Gegenion für genannte ionisierbare Gruppen liefert, wobei das 10 durchschnittliche Molekulargewicht des Reaktionsproduktes 600 bis 20 000 ist.

Es bestand die Aufgabe hydrophile Siloxancopolymere bereitzustellen, wobei die hydrophilen Segmente oder Blöcke 15 durch organische Gruppen unterbrochen sind, die als Donoren oder Akzeptoren bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken wirken. Weiterhin bestand die Aufgabe hydrophile Siloxancopolymere bereitzustellen, die in einem einfachen Verfahren herstellbar sind und die in Wasser leicht zu 20 dispergieren sind, insbesondere selbstdispergierend sind, d.h. ohne Mitverwendung von Emulgatoren eine Emulsion, insbesondere Microemulsion, bilden. Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind hydrophile Siloxancopolymere herstellbar indem
in einem ersten Schritt
Organopolysiloxane (1), die pro Molekül mindestens ein Si-
gebundenes Wasserstoffatom, vorzugsweise mindestens zwei Si-
30 gebundene Wasserstoffatome, aufweisen, mit
weitgehend linearen oligomeren oder polymeren Verbindungen (2)
der allgemeinen Formel



35

wobei R^1 einen einwertigen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, an den Si-H-Gruppen in einer Hydrosilylierungsreaktion angelagert werden können,

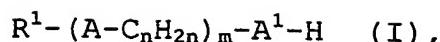
vorzugsweise einen aliphatischen C-C-Mehrfachbindung aufweisenden Kohlenwasserstoffrest bedeutet,
A einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus der Gruppe von -O- , -C(O)-O- , -O-C(O)- , -O-C(O)-O- ,
5 -C(O)-NH- , -NH-C(O)- , Urethanrest und Harnstoffrest, vorzugsweise ein Sauerstoffatom -O-, bedeutet,
A¹ einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus der Gruppe von -O- , -NH- und -NR'- (wobei R' einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet),
10 vorzugsweise ein Sauerstoffatom -O-, bedeutet,
n eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 4, bevorzugt 2 oder 3, ist und
m eine ganze positive Zahl, vorzugsweise 5 bis 50, ist, umgesetzt werden,
15 und in einem zweiten Schritt die so erhaltenen H-A¹-Gruppen aufweisenden Zwischenprodukte (4) mit organischen Verbindungen (5), die pro Molekül mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, umgesetzt werden, mit der Maßgabe, dass der Wassergehalt der zur Herstellung der hydrophilen Siloxancopolymere eingesetzten Verbindungen (1) und
20 (2) niedriger ist als 5000 Gew.-ppm, vorzugsweise niedriger ist als 2000 Gew.-ppm, bevorzugt niedriger ist als 500 Gew.-ppm.

Der Wassergehalt bezieht sich auf Raumtemperatur (20°C) und dem Druck der umgebenden Atmosphäre (1020 hPa).

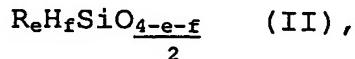
Die erfindungsgemäßen Siloxancopolymere besitzen eine Viskosität von vorzugsweise 1 000 bis 100 000 000 mPa·s bei 25°C, bevorzugt 10 000 bis 10 000 000 mPa·s bei 25°C.

30 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von hydrophilen Siloxancopolymeren indem in einem ersten Schritt

Organopolysiloxane (1), die pro Molekül mindestens ein Si-gebundenes Wasserstoffatom, vorzugsweise mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome, aufweisen, mit weitgehend linearen oligomeren oder polymeren Verbindungen (2) der allgemeinen Formel



- wobei R^1 einen einwertigen gegebenenfalls substituierten
5 Kohlenwasserstoffrest bedeutet, an den Si-H-Gruppen in einer
Hydrosilylierungsreaktion angelagert werden können,
vorzugsweise einen aliphatische C-C-Mehrfachbindung
aufweisenden Kohlenwasserstoffrest bedeutet,
A einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus
10 der Gruppe von $-O-$, $-C(O)-O-$, $-O-C(O)-$, $-O-C(O)-O-$,
 $-C(O)-NH-$, $-NH-C(O)-$, Urethanrest und Harnstoffrest,
vorzugsweise ein Sauerstoffatom $-O-$, bedeutet,
15 A^1 einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus
der Gruppe von $-O-$, $-NH-$ und $-NR^2-$ (wobei R^2 einen einwertigen
Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet),
vorzugsweise ein Sauerstoffatom $-O-$, bedeutet,
n eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 4, bevorzugt
2 oder 3, ist und
m eine ganze positive Zahl, vorzugsweise 5 bis 50, ist,
20 umgesetzt werden,
und in einem zweiten Schritt
die so erhaltenen $H-A^1$ -Gruppen aufweisenden Zwischenprodukte
(4) mit organischen Verbindungen (5), die pro Molekül
mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, umgesetzt werden,
mit der Maßgabe, dass der Wassergehalt der zur Herstellung der
hydrophilen Siloxancopolymere eingesetzten Verbindungen (1) und
(2) niedriger ist als 5000 Gew.-ppm, vorzugsweise niedriger ist
als 2000 Gew.-ppm, bevorzugt niedriger ist als 500 Gew.-ppm.
30 Im ersten Verfahrensschritt werden als Organopolysiloxane (1)
vorzugsweise lineare, cyclische oder verzweigte
Organopolysiloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel



R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet,

e 0, 1, 2 oder 3,

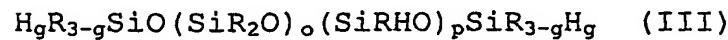
5 f 0, 1 oder 2

und die Summe von e+f 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, dass pro Molekül mindestens ein Si-gebundenes Wasserstoffatom, bevorzugt mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome vorliegen, verwendet.

10

Bevorzugt werden als Organopolysiloxane (1) solche der allgemeinen Formel



15

wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

g 0, 1 oder 2,

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und

p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,

20 mit der Maßgabe, dass pro Molekül mindestens ein Si-gebundenes Wasserstoffatom, bevorzugt mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome, vorliegen, verwendet.

Im Rahmen dieser Erfindung soll Formel (III) so verstanden werden, dass o Einheiten -(SiR₂O)- und p Einheiten -(SiRHO)- in beliebiger Weise im Organopolysiloxanmolekül verteilt sein können.

Besonders bevorzugt ist g in Formel (III) 1 und p in Formel
30 (III) 0 und es werden als Organopolysiloxane (1) α,ω-Dihydrogenpolydiorganosiloxane, insbesondere α,ω-Dihydrogenpolydimethylsiloxane, eingesetzt.

Die Organopolysiloxane (1) besitzen vorzugsweise eine
35 durchschnittliche Viskosität von 10 bis 1 000 mPa.s bei 25°C.

Beispiele für Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-,

2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-,
neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest,
Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-
Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentyl-
5 rest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-
Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, und
Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie
Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und
Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-,
10 Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-
Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste,
wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie
15 der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluor-
isopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und
Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R um einen einwertigen
20 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei der
Methylrest besonders bevorzugt ist.

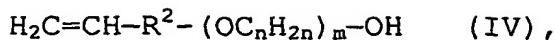
Beispiele für Reste R gelten im vollen Umfang für Reste R'.

R¹ bedeutet vorzugsweise einen einwertigen,
Kohlenwasserstoffrest mit aliphatischer C-C-Mehrfachbindung.

Beispiele für Reste R¹ sind Alkenylreste, wie der Vinyl-, 5-
Hexenyl-, Cyclohexenyl-, 1-Propenyl-, Allyl-, 3-Butenyl- und 4-
30 Pentenylrest, und Alkinylreste, wie der Ethinyl-, Propargyl-
und 1-Propinylrest.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R¹ um einen Alkenylreste,
insbesondere ω -Alkenylrest, wobei der Allylrest besonders
35 bevorzugt ist.

Bevorzugt als oligomere oder polymere Verbindungen (2) sind
Polyether der allgemeinen Formel



wobei R^2 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10

- 5 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ein Rest der Formel $-\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ oder $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ist und
n und m die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

Bevorzugte Beispiele für Polyether (2) sind solche der

- 10 allgemeinen Formel



wobei R^2 die oben dafür angegebene Bedeutung hat und

- 15 a und b 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist, mit der
Maßgabe, dass die Summe a+b mindestens 1 ist, vorzugsweise 5
bis 50 ist.

Weitere Beispiele für oligomere oder polymere Verbindungen (2)

- 20 sind ungesättigte Polyester, wie $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}^2-\text{[O(O)CC}_n\text{H}_{2n}\text{]}_m\text{-OH}$,
ungesättigte Polycarbonate, wie $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}^2-\text{[OC(O)OC}_n\text{H}_{2n}\text{]}_m\text{-OH}$ und
ungesättigte Polyamide, wie $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}^2-\text{[NHC(O)C}_n\text{H}_{2n}\text{]}_m\text{-NH}_2$,
wobei R^2 , n und m die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

Die Verbindungen (2) werden im ersten Verfahrensschritt
vorzugsweise in Mengen von 1,0 bis 4,0, bevorzugt 1,3 bis 2,5
Mol Rest R^1 , der vorzugsweise ein Rest mit aliphatischer C-C-
Mehrfachbindung ist, bevorzugt ein ω -Alkenylrest ist, je
Grammatom Si-gebundenem Wasserstoff im Organopolysiloxan (1)
eingesetzt.

- Im ersten Verfahrensschritt werden vorzugsweise die Anlagerung
von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung
fördernde Katalysatoren (3) eingesetzt. Als Katalysatoren (3)
35 können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die gleichen
Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur Förderung
der Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische
Mehrfachbindung eingesetzt werden konnten. Bei den

Katalysatoren handelt es sich vorzugsweise um ein Metall aus der Gruppe der Platinmetalle oder um eine Verbindung oder einen Komplex aus der Gruppe der Platinmetalle. Beispiele für solche Katalysatoren sind metallisches und feinverteiltes Platin, das

- 5 sich auf Trägern, wie Siliciumdioxyd, Aluminiumoxyd oder Aktivkohle befinden kann, Verbindungen oder Komplexe von Platin, wie Platinhalogenide, z.B. PtCl_4 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe, Platin-Alkoholat-Komplexe, Platin-Ether-Komplexe, Platin-
- 10 Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-Komplexe, einschließlich Umsetzungsprodukt aus $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Cyclohexanon, Platin-Vinyl-siloxankomplexe, wie Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetra-methyl-disiloxankomplexe mit oder ohne Gehalt an nachweisbarem anorganisch gebundenem Halogen, Bis-(gamma-picolin)-
- 15 platindichlorid, Trimethylendipyridinplatindichlorid, Dicyclopentadienplatindichlorid, Dimethylsulfoxydethylenplatin-(II)-di-chlorid, Cyclooctadien-Platindichlorid, Norbornadien-Platindichlorid, Gamma-picolin-Platindichlorid, Cyclopentadien-Platindichlorid, sowie Umsetzungsprodukte von
- 20 Platintetrachlorid mit Olefin und primärem Amin oder sekundärem Amin oder primärem und sekundärem Amin, wie das Umsetzungsprodukt aus in 1-Octen gelöstem Platintetrachlorid mit sec.-Butylamin oder Ammonium-Platinkomplexe.

- Der Katalysator (3) wird im ersten Verfahrensschritt vorzugsweise in Mengen von 1 bis 50 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), bevorzugt in Mengen von 2 bis 20 Gew.-ppm, jeweils berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gesamtgewicht der Organopolysiloxane (1) und Verbindungen
- 30 (2) eingesetzt.

- Der erste Verfahrensschritt wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.), durchgeführt, es kann aber auch bei höheren oder niedrigeren
- 35 Drücken durchgeführt werden. Ferner wird der erste Verfahrensschritt vorzugsweise bei einer Temperatur von 60°C bis 140°C, bevorzugt 80°C bis 120°C, durchgeführt.

Im zweiten Verfahrensschritt werden als organische Verbindungen (5), die pro Molekül mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, bevorzugt solche der allgemeinen Formel



wobei R^3 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, eingesetzt.

- 10
- Beispiele für organische Verbindungen (5) sind Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Tolylen-2,4-diisocyanat, Tolylen-2,6-diisocyanat, Phenyl-1,3-diisocyanat, 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat), 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) und Dimethylphenyldiisocyanat.
- 15

Organische Verbindungen (5) werden im zweiten Verfahrensschritt vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 1,0 Mol Isocyanatgruppe je Mol H-A¹-Gruppe im Zwischenprodukt (4) eingesetzt.

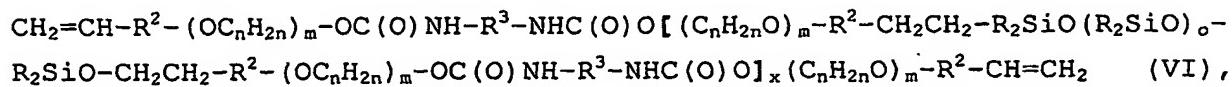
20

In den eingangs erwähnten US 2003/0032726 und US 2003/0032751 wird Polyisocyanat immer im deutlichen Überschuss verwendet, im Gegensatz zu dem erfindungsgemäßen Verfahren. Von geringeren Mengen wird in den eingangs erwähnten US-Schriften abgeraten, da sie die Viskosität des Produktes erhöhen, was damit schwierig zu handhaben ist und ein Lösungsmittel erforderlich macht. Es herrscht damit ein deutliches Vorurteil gegen die erfindungsgemäße Verwendung des Polyisocyanates (5) im Unterschuss von 0,5 bis 1,0 Mol.

- 30
- Für die Umsetzung im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens werden vorzugsweise Kondensationskatalysatoren (6), wie Di-n-butylzinndilaurat, Zinn-II-octoat, Dibutylzinn-diacetat, Kaliumoctoat oder tert. Amine, wie
- 35
- Dimethylcyclohexylamin, Dimethylaminopropyldipropanolamin, Pentamethyldipropylentriamin, N-Methylimidazol oder N-Ethylmorpholin, eingesetzt.

Ein bevorzugtes Siloxancopolymer wird erhalten, indem im ersten Verfahrensschritt ein α,ω -Dihydrogenpolydiorganosiloxan (1) im Überschuss mit einem Polyether (2) der Formel (IV) umgesetzt wird und im zweiten Verfahrensschritt das Zwischenprodukt (4),
 5 ein HO-Polyether-Polysiloxan-Polyether-OH, mit einem Diisocyanat (5) der Formel (V) umgesetzt wird, wobei Urethan-Gruppen in das Siloxancopolymer eingeführt werden. Auch freier Polyether aus dem 1. Schritt wird dabei durch Urethanbildung gebunden:

10



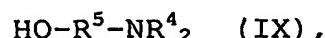
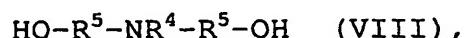
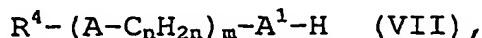
wobei R, R², R³, n, m und o die oben dafür angegebene Bedeutung
 15 haben und

x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 0 oder eine
 ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

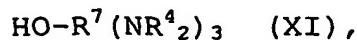
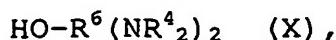
Die Urethangruppen in den erfindungsgemäßen hydrophilen
 20 Siloxancopolymeren können als Donoren und Akzeptoren bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken wirken.

Im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens können zusätzlich zu den organischen Verbindungen (5) noch weitere Verbindungen (7), die gegenüber Isocyanatgruppen reaktiv sind, eingesetzt werden. Beispiele für weitere Verbindungen (7) sind solche ausgewählt aus der Gruppe der Formeln

30



35



$(HO)_2R^6-NR^4_2$ (XII),

HNR^4_2 (XIII)

- 5 wobei R^4 ein Wasserstoffatom oder einen Rest R, der gegebenenfalls ein Stickstoffatom enthalten kann, bedeutet, R^5 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,
10 R^6 einen dreiwertigen organischen Rest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen je Rest, vorzugsweise einen dreiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen, der ein oder mehrere Sauerstoffatome enthält,
15 R^7 einen vierwertigen organischen Rest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen je Rest, vorzugsweise einen vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen, der ein oder mehrere Sauerstoffatome enthält, und
A¹, n und m die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

Beispiele für Verbindungen der Formel (VII) sind

- 20 Methylpolyethylenoxid, Butylpolyethylenoxid,
Methylpolyethylenoxid/polypropylenoxid und
Methylpolypropylenoxid.

Beispiele für Verbindungen der Formel (VIII) sind

N-Methyldiethanolamin, N-Methyldipropanolamin,
Dimethylaminopropyldipropanolamin, N-Dodecyldiethanolamin und
N-Stearyldipropanolamin.

Beispiele für Verbindungen der Formel (IX) sind

- 30 N,N-Dimethylethanolamin, N,N-Diethylpropanolamin,
N,N-Dimethylaminopropyl-methylethanolamin und
Dimethyl-2-(2-aminoethoxy)ethanol.

Beispiele für Verbindungen der Formel (X) sind

- 35 1,5-Bis(dimethylamino)-pentan-3-ol, 1,5-Bis(methylamino)-pentan-3-ol und 1,7-Bis(dimethylamino)-heptan-4-ol.

Beispiele für Verbindungen der Formel (XI) sind

2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol,
1,1,1-Tris(dimethylaminomethyl)-methanol und
2,4,6- Tris(dimethylaminomethyl)-cyclohexanol.

- 5 Beispiele für Verbindungen der Formel (XII) sind
N,N-Bis(dimethylaminopropyl)-3-aminopropan-1,2-diol,
N,N-Bis(dimethylaminopropyl)-2-aminopropan-1,3-diol,
N,N-Bis(3-dimethylaminopropyl)-carbaminosäuremonoglycerid,
- 10 Beispiele für Verbindungen der Formel (XIII) sind
Dibutylamin, Octylamin, Benzylamin, 3-(Cyclohexylamino)-
propylamin, 2-(Diethylamino)-ethylamin, Dipropylentriamin,
Isophorondiamin, Dimethylaminopropylmethylamin,
Aminopropylmorpholin, N,N-Bis(dimethylaminopropyl)amin,
15 Dimethylaminopropylamin.

Verbindungen der Formel (VIII) bis (XIII) bieten die Möglichkeit in dem Siloxancopolymer protonierbaren Stickstoff einzubauen.

- 20 Verbindungen der Formel (VII) werden im zweiten Verfahrensschritt in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol, bevorzugt 0 bis 1 Mol, H-A¹-Gruppe je Mol H-A¹-Gruppe in Verbindung (2) eingesetzt.

Verbindungen der Formel (VIII) werden im zweiten Verfahrensschritt in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol, bevorzugt 0 bis 1 Mol, HO-Gruppe je Mol H-A¹-Gruppe in Verbindung (2) eingesetzt.

- 30 Verbindungen der Formel (IX) werden im zweiten Verfahrensschritt in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol, bevorzugt 0 bis 1 Mol, HO-Gruppe je Mol H-A¹-Gruppe in Verbindung (2) eingesetzt.

35 Verbindungen der Formel (X) werden im zweiten Verfahrensschritt in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol, bevorzugt 0 bis 1 Mol, HO-Gruppe je Mol H-A¹-Gruppe in Verbindung (2) eingesetzt.

Verbindungen der Formel (XI) werden im zweiten Verfahrensschritt in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol, bevorzugt 0 bis 1 Mol, HO-Gruppe je Mol H-A¹-Gruppe in
5 Verbindung (2) eingesetzt.

Verbindungen der Formel (XII) werden im zweiten Verfahrensschritt in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol, bevorzugt 0 bis 1 Mol, HO-Gruppe je Mol H-A¹-Gruppe in
10 Verbindung (2) eingesetzt.

Verbindungen der Formel (XIII) werden im zweiten Verfahrensschritt in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol, bevorzugt 0 bis 1 Mol, HN-Gruppe je Mol H-A¹-Gruppe in
15 Verbindung (2) eingesetzt.

Der zweite Verfahrensschritt wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.), durchgeführt, es kann aber auch bei höheren oder niedrigeren
20 Drücken durchgeführt werden. Ferner wird der zweite Verfahrensschritt vorzugsweise bei einer Temperatur von 40°C bis 140°C, bevorzugt 60°C bis 100°C, durchgeführt.

Zur Erniedrigung der teilweise sehr hohen Produktviskositäten können gegebenenfalls niedermolekulare Stoffe, wie Alkohole oder Ether zugesetzt werden. Beispiele hierfür sind Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, 2-Butoxyethanol, Diethylenglycol-monobutylether, Tetrahydrofuran, Diethylenglycoldiethylether und Dimethoxyethan, wobei Diethylenglycolmonobutylether ein bevorzugtes Beispiel ist. Bevorzugte Zusatzmengen sind im Fall sehr viskoser Produkte bis zu 50 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die erfindungsgemäßen hydrophilen Siloxancopolymere. Derartige Zusätze haben außerdem den Vorteil, dass die daraus entstehenden Produkte in Wasser
35 leichter dispergierbar sind als die reinen Siloxancopolymere.

Die erfindungsgemäßen Siloxancopolymere können leicht in Wasser ohne weitere Hilfsstoffe, wie Emulgatoren, dispergiert werden,

sind damit selbstdispersierend, und ergeben Emulsionen, insbesondere Microemulsionen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Emulsionen, vorzugsweise
5 Microemulsionen, enthaltend
(A) erfindungsgemäße hydrophile Siloxancopolymere und
(B) Wasser.

Die Emulsion enthält vorzugsweise 20 bis 60, bevorzugt 30 bis
10 50 Gew.-% der erfindungsgemäßen hydrophilen Siloxancopolymere
(A).

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur
Herstellung der Emulsionen, vorzugsweise Microemulsionen,
15 durch Vermischen von
(A) erfindungsgemäßen hydrophilen Siloxancopolymeren mit
(B) Wasser.

Technologien zur Herstellung von Siliconemulsionen sind
20 bekannt. Üblicherweise erfolgt die Herstellung durch einfaches
Verrühren der erfindungsgemäßen Siloxancopolymere mit Wasser
und gegebenenfalls anschließendes Homogenisieren mit Rotor-
Stator-Homogenisatoren, Kolloidmühlen oder
Hochdruckhomogenisatoren.

Die erfindungsgemäßen Siloxancopolymere oder deren Emulsionen
können verwendet werden als hydrophile Weichmacher in der
Textilindustrie, als hydrophile Weichspüler oder als hydrophil
wirkende Additive bei der Herstellung und Ausrüstung von Fasern
30 und Non-wovens.

Beispiel 1:

491 g eines α,ω -Dihydrogenpolydiorganosiloxans mit 0,055 Gew.-% Si-gebundenem Wasserstoff und einem Wassergehalt von 50 Gew.-
5 ppm werden mit 1001 g eines Allyalkoholethoxylat/propyloxylats der Formel



- 10 mit einem Verhältnis $a : b = 1,0$, einem Wassergehalt von 978 Gew.-ppm und einer Jodzahl von 13,7 (als Jodzahl wird die Zahl bezeichnet, welche die bei der Addition an die aliphatische Mehrfachbindung verbrauchte Jodmenge in Gramm pro 100 Gramm eingesetztes, zu untersuchendes Material angibt) vermischt, die
15 Mischung wird auf 100°C erwärmt und zur Mischung werden 0,28 g einer 2,7 Gew.-%igen (bezogen auf elementares Platin) Lösung eines Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplexes in einem α,ω -Divinyldimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 1000 mPa·s bei 25°C, eine Lösung des sogenannten Karstedt-
20 Katalysators (dessen Herstellung in US 3,775,452 beschrieben ist), zudosiert. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich um ca. 6°C, worauf die gleiche Menge Katalysator nachdosiert wird. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin homogen. Nach einer Stunde Reaktionszeit bei 100 bis 110°C wird eine Probe des Polyether-Polysiloxan-Zwischenproduktes abgekühlt, das eine Viskosität von 2 220 mm²/s bei 25°C aufweist.

Bei 100°C werden nun 45,5 g Hexamethylen-1,6-diisocyanat (1,0 Mol Isocyanatgruppe je Mol HO-Gruppe des Zwischenproduktes)
30 zudosiert und die Urethanbildung wird mit 100 mg Di-n-butyl-zinndilaurat katalysiert. Nach zwei Stunden bei 100°C wird das klare Reaktionsprodukt abgekühlt. Es besitzt eine Viskosität von ca. 100 000 mPa·s bei 25°C.

- 35 40 g des hochviskosen Öls werden bei 50°C mit 60 g Wasser vermischt. Das Produkt ist leicht emulgierbar und bildet eine opaleszierende Microemulsion mit einem Urethangehalt von 0,14 mequ./g.

Beispiel 2:

960 g des α,ω -Dihydrogenpolydiorganosiloxans einem Wassergehalt von 50 Gew.-ppm aus Beispiel 1 werden mit 536 g eines Polyethers der Formel



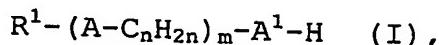
10 einem Wassergehalt von 686 Gew.-ppm gemischt und auf 100°C erwärmt. Dann werden 0,28 g der in Beispiel 1 beschriebenen Karstedt-Katalysatorlösung zugegeben, worauf die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 19 °C ansteigt und ein klares Produkt entsteht. Nach einer Stunde bei 100 bis 110°C wird
15 vollständiger Umsatz des Si-gebundenen Wasserstoffs erreicht. Das Polyether-Polysiloxan-Zwischenprodukt hat eine Viskosität von 760 mm²/s bei 25°C.

Es werden nun 63 g N-Methyldiethanolamin (1,02 Mol HO-Gruppe je
20 Mol HO-Gruppe des Polyethers) und 178 g Hexamethylendiisocyanat (0,99 Mol Isocyanatgruppe je Mol HO-Gruppe des Zwischenproduktes) nacheinander zudosiert. Die Urethanbildung wird mit 100 mg Di-n-butylzinndilaurat katalysiert. Nach zwei Stunden bei 100°C wird abgekühlt und es werden bei 70°C 64 g Essigsäure zugegeben. Das klare, bräunliche Produkt besitzt eine Viskosität von 120 000 mPa·s bei 25°C.

40 g des hochviskosen Öls werden bei 50°C mit 60 g Wasser vermischt. Unter leichtem Rühren bildet sich eine Microemulsion
30 mit einem Urethangehalt von 0,39 mequ./g und einer Aminzahl von 0,12 (Aminzahl entspricht der Anzahl von ml 1N HCl, die zur Neutralisation von 1 g Substanz erforderlich ist).

Patentansprüche

1. Hydrophile Siloxancopolymere herstellbar indem
5 in einem ersten Schritt
Organopolysiloxane (1), die pro Molekül mindestens ein Si-
gebundenes Wasserstoffatom, vorzugsweise mindestens zwei
Si-gebundene Wasserstoffatome, aufweisen, mit
weitgehend linearen oligomeren oder polymeren Verbindungen
10 (2) der allgemeinen Formel



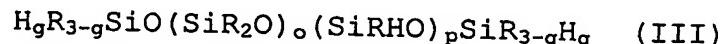
wobei R¹ einen einwertigen gegebenenfalls substituierten
15 Kohlenwasserstoffrest bedeutet, an den Si-H-Gruppen in
einer Hydrosilylierungsreaktion angelagert werden können,
vorzugsweise einen aliphatische C-C-Mehrfachbindung
aufweisenden Kohlenwasserstoffrest bedeutet,
A einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt
20 aus der Gruppe von -O- , -C(O)-O- , -O-C(O)- , -O-C(O)-O- ,
-C(O)-NH- , -NH-C(O)- , Urethanrest und Harnstoffrest
bedeutet,

A¹ einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt
aus der Gruppe von -O- , -NH- und -NR'- (wobei R' einen
einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18
Kohlenstoffatomen bedeutet) bedeutet,
n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist und
m eine ganze positive Zahl ist,
umgesetzt werden,

30 und in einem zweiten Schritt
die so erhaltenen H-A¹-Gruppen aufweisenden Zwischenprodukte
(4) mit organischen Verbindungen (5), die pro Molekül
mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, umgesetzt
werden,
35 mit der Maßgabe, dass der Wassergehalt der zur Herstellung
der hydrophilen Siloxancopolymere eingesetzten Verbindungen
(1) und (2) niedriger ist als 5000 Gew.-ppm.

2. Hydrophile Siloxancopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Verbindungen (5), die pro Molekül mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, in Mengen von 0,5 bis 1,0 Mol Isocyanatgruppe je Mol H-A¹-Gruppe im Zwischenprodukt (4) eingesetzt werden.

3. Hydrophile Siloxancopolymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Organopolysiloxane (1) solche der allgemeinen Formel



wobei R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

g 0, 1 oder 2,

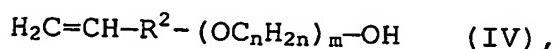
o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist, mit der Maßgabe, dass pro Molekül mindestens ein Si-gebundenes Wasserstoffatom, vorliegt, eingesetzt werden.

4. Hydrophile Siloxancopolymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Organopolysiloxane (1) α,ω -Dihydrogendiorganopolysiloxane sind.

5. Hydrophile Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass A und A¹ in Formel (I) ein Sauerstoffatom -O- sind.

6. Hydrophile Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (2) ein Polyether der allgemeinen Formel

5

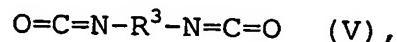


wobei R^2 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist und
n und m die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, ist.

10

7. Hydrophile Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (5) ein Diisocyanat der allgemeinen Formel

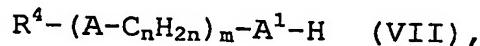
15



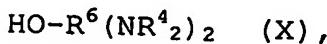
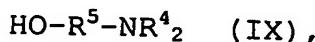
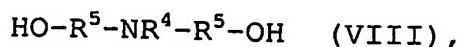
wobei R^3 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,
ist.

20

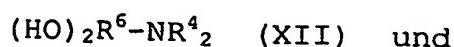
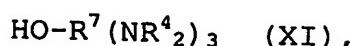
8. Hydrophile Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass im zweiten Verfahrensschritt als weitere Verbindung (7) solche ausgewählt aus der Gruppe der Formeln



30



35

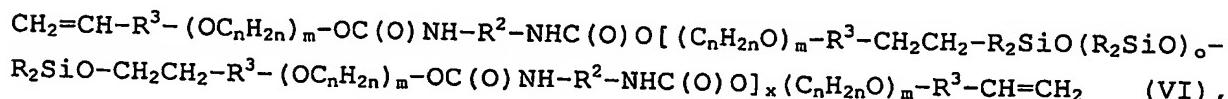


HNR^4_2 (XIII)

wobei R^4 ein Wasserstoffatom oder einen Rest R, der gegebenenfalls ein Stickstoffatom enthalten kann, bedeutet, R^5 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, R^6 einen dreiwertigen organischen Rest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen je Rest, vorzugsweise einen dreiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen, der ein oder mehrere Sauerstoffatome enthält, R^7 einen vierwertigen organischen Rest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen je Rest, vorzugsweise einen vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen, der ein oder mehrere Sauerstoffatome enthält, und A^1 , n und m die im Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung haben, mitverwendet werden.

20

9. Hydrophile Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es solche der allgemeinen Formel



wobei R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

R^2 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

R^3 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist und

m eine ganze positive Zahl ist,

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und

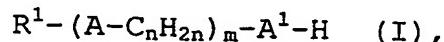
30

35

x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist,
sind.

5 10. Verfahren zur Herstellung der hydrophilen Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt

10 Organopolysiloxane (1), die pro Molekül mindestens ein Si-gebundenes Wasserstoffatom, vorzugsweise mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome, aufweisen, mit weitgehend linearen oligomeren oder polymeren Verbindungen (2) der allgemeinen Formel



15

wobei R¹ einen einwertigen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, an den Si-H-Gruppen in einer Hydrosilylierungsreaktion angelagert werden können, vorzugsweise einen aliphatische C-C-Mehrfachbindung aufweisenden Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

20 A einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus der Gruppe von -O-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -O-C(O)-O-, -C(O)-NH-, -NH-C(O)-, Urethanrest und Harnstoffrest bedeutet,

A¹ einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus der Gruppe von -O-, -NH- und -NR'- (wobei R' einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet) bedeutet,

n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist und

30 m eine ganze positive Zahl ist,
umgesetzt werden,

und in einem zweiten Schritt

die so erhaltenen H-A¹-Gruppen aufweisenden Zwischenprodukte (4) mit organischen Verbindungen (5), die pro Molekül mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, umgesetzt werden,

mit der Maßgabe, dass der Wassergehalt der zur Herstellung der hydrophilen Siloxancopolymere eingesetzten Verbindungen (1) und (2) niedriger ist als 5000 Gew.-ppm.

5

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Verbindungen (5), die pro Molekül mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, in Mengen von 0,5 bis 1,0 Mol Isocyanatgruppe je Mol H-A¹-Gruppe im Zwischenprodukt (4) eingesetzt werden.

10

12. Emulsionen enthaltend

15 (A) hydrophile Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 9, und
(B) Wasser.

15

13. Verfahren zur Herstellung der Emulsionen nach Anspruch 10 durch Vermischen von

20

(A) hydrophilen Siloxancopolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, mit
(B) Wasser.

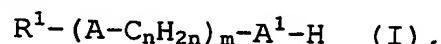
Zusammenfassung**Hydrophile Siloxancopolymere und Verfahren zu deren Herstellung**

5

Beschrieben werden neue hydrophile Siloxancopolymere herstellbar indem,

in einem ersten Schritt

10 Organopolysiloxane (1), die pro Molekül mindestens ein Si-gebundenes Wasserstoffatom, vorzugsweise mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome, aufweisen, mit weitgehend linearen oligomeren oder polymeren Verbindungen (2) der allgemeinen Formel



- 15 wobei R^1 einen einwertigen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, an den Si-H-Gruppen in einer Hydrosilylierungsreaktion angelagert werden können, vorzugsweise einen aliphatischen C-C-Mehrfachbindung aufweisenden Kohlenwasserstoffrest bedeutet,
- 20 A einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus der Gruppe von $-O-$, $-C(O)-O-$, $-O-C(O)-$, $-O-C(O)-O-$, $-C(O)-NH-$, $-NH-C(O)-$, Urethanrest und Harnstoffrest bedeutet, A^1 einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus der Gruppe von $-O-$, $-NH-$ und $-NR'$ (wobei R' einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet),
- n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist und m eine ganze positive Zahl ist, umgesetzt werden,
- 30 und in einem zweiten Schritt die so erhaltenen $H-A^1$ -Gruppen aufweisenden Zwischenprodukte (4) mit organischen Verbindungen (5), die pro Molekül mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, umgesetzt werden, mit der Maßgabe, dass der Wassergehalt der zur Herstellung der hydrophilen Siloxancopolymere eingesetzten Verbindungen (1) und (2) niedriger ist als 5000 Gew.-ppm.